



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 39 856 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 08 J 3/12
C 08 J 3/02
C 08 K 3/00
C 08 K 9/04

⑳ Aktenzeichen: 198 39 856.5
㉔ Anmeldetag: 2. 9. 1998
㉔③ Offenlegungstag: 20. 4. 2000

DE 198 39 856 A 1

⑦① Anmelder:
Metallgesellschaft AG, 60325 Frankfurt, DE

⑦② Erfinder:
Meyers, Franz, Charlotte, N.C., US; Kastner, Jürgen,
Dr., 44803 Bochum, DE; Wedler, Michael, Dr., 47199
Duisburg, DE; Weiser, Peter, 47179 Duisburg, DE;
Winkler, Jochen, Dr., 47509 Rheurdt, DE; Griebler,
Wolf-Dieter, Dr., 47441 Moers, DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
DE 36 41 677 C2
DE 197 04 943 A1
DE 195 40 557 A1
EP 08 60 484 A2

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Präparationsmittel

⑤⑦ Präparationsmittel für die Weiterverarbeitung in syn-
thetischen Polymeren bestehen aus feinteiligen, anorga-
nischen Pigmenten und/oder Füllstoffen. Solche Präpara-
tionsmittel lassen sich mit geringem Aufwand homogen
dispergieren, wenn diese in einer organischen Substanz
eingebettet sind.

DE 198 39 856 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Präparationsmittel für die Weiterverarbeitung in synthetischen Polymeren, bestehend aus feinteiligen, anorganischen Festkörpern, ausgewählt aus Pigmenten und/oder Füllstoffen.

Präparationsmittel sind Stoffe oder Stoffgemische, die als funktionelle Additive in synthetische Polymere einarbeitbar sind; sie sollen als Füllstoffe und/oder Pigmente für verbesserte bzw. zusätzliche technische Eigenschaften im Vergleich zum ungefüllten Produkt sorgen und/oder pigment-spezifische Eigenschaften aufweisen, d. h. die Grenze zwischen Füllstoff und Pigment sind somit fließend.

Damit Füllstoffe und Pigmente, die in Form von Pulver vorliegen, als funktionelle Additive in synthetische Polymere einarbeitbar sind und ihre Wirkung vollständig entfalten können, bedürfen diese einer mit einem beachtlichen Aufwand verbundenen Vorbehandlung.

Diese Vorbehandlung umfaßt üblicherweise die Verfahrensschritte:

- Eintragen des Pigments und/oder Füllstoffs in ein flüssiges Medium
- Vordispersieren unter Anwendung schwacher Scherkräfte z. B. mittels Dissolver oder Rotor-Stator-Systemen
- Feindispersieren unter Anwendung starker Scherkräfte z. B. mit Rührwerksmühlen
- weitere Aufarbeitungsschritte, wie Zentrifugieren, Sedimentieren und/oder Filtrieren.

Insbesondere der energiereiche und damit kostenintensive Verfahrensschritt des Feindispersierens dient der Aufmahlung und homogenen Verteilung der i. a. in Form von Agglomeraten vorliegenden Ausgangsprodukte. Die mit einem solchen Aufwand vom Anwender vorbereitete Pigment- bzw. Füllstoff-Suspension kann dem eigentlichen Polymerherstellungsprozeß zugeführt werden.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Festkörper unmittelbar als Pulver oder in Form von Masterbatches dem Prozeß für die Herstellung der synthetischen Polymere zuzusetzen.

In beiden Fällen müssen die Festkörper in dem aufgeschmolzenen hochviskosen Polymer verteilt werden; dabei treten erhebliche Probleme bei der Dosierung auf, da die als stumpf zu bezeichnenden Festkörper ein gleichmäßiges Eintragen beträchtlich erschweren. Zudem liegt im Extrusions-schritt eine Polymerschmelze mit einer Viskosität von bis zu 500 Pa · s vor, in der keine ausreichend hohen Scherkräfte wirken, um feste Agglomerate zu zerteilen.

Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung Präparationsmittel der eingangs beschriebenen Art für die Weiterverarbeitung in synthetischen Polymeren bereitzustellen, die sich in einfacher Weise und mit geringem Aufwand in diesen homogen dispersieren lassen.

Die Lösung dieser Aufgabe erfolgt dadurch, daß die Festkörper in einem Trägermaterial, ausgewählt aus wenigstens einer der organischen Substanzen Polyole, Polyglycole, Polyether, Dicarbonsäuren und deren Derivate, AH-Salz, Caprolactam, Paraffine, Phosphorsäureester, Hydroxycarbonsäureester und Cellulose, feinverteilt eingebettet sind.

Als Material für die Festkörper kommen insbesondere Tiandioxid, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Lithopone, Siliciumdioxid, Alumosilikate, Zinksulfid, Aluminiumoxid, Kaoline, Talk, Dolomite und Calcite in Betracht.

Im Rahmen der vorzugsweisen Ausgestaltung der Erfindung beträgt der Gehalt der Präparationsmittel an Festkörpern 0,2 bis 35 Gew.-%, insbesondere 10 bis 30 Gew.-%.

Da die Korngröße der anorganischen Festkörper 0,01 bis 10 µm, vorzugsweise 0,1 bis 0,8 µm beträgt, lassen sich mit diesen gute Eigenschaften bei der Mattierung, insbesondere von Synthesefasern, erzielen.

Um Oxidationserscheinungen an der organischen Substanz zu vermeiden, enthält diese noch bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 2 Gew.-%, wenigstens eines der handelsüblichen Antioxidantien, wie Irganox 1010, Cibatec 4458, Irganox 1098 und Irganox B 1171. (Hersteller: Ciba Spezialitäten Chemie GmbH, Lampertheim).

Im Rahmen der weiteren Ausbildung der Erfindung besteht die organische Substanz aus Polyethylenglycol mit Molmassen von 1000 bis 3000. Diese Substanz weist eine gute Benetzbarkeit und gutes Einbettungsvermögen für die anorganischen Festkörper auf.

Das in einer Korngröße von 3 bis 100 µm vorliegende Präparationsmittel ist rieselfähig, gut dosierbar und leicht dispergierbar. Zudem sind die im Präparationsmittel enthaltenen Festkörper frei von Überkorn und zeigen keine Neigung zur Reflockulation. Das Präparationsmittel läßt sich mit relativ niedrigen Scherkräften in synthetischen Polymeren dispergieren.

Die Herstellung der Präparationsmittel erfolgt in der Weise, daß eine wäßrige 20 bis 60 Gew.-% Festkörper enthaltende Vormischung mit 0,2 bis 50 Gew.-% (bezogen auf den Festkörper-Gehalt) organischer Substanz dispergiert, die Dispersion auf eine mittlere Korngröße d_{50} von 0,1 bis 0,8 µm naßgemahlen, der Korngrößenanteil von > 1 µm abgetrennt und danach die Dispersion getrocknet wird.

Im Rahmen der weiteren Ausgestaltung der Verfahrensmaßnahmen erfolgt die Naßmahlung in einer Rührwerkskugelmühle, die Abtrennung des Überkorns von > 1 µm durch Sedimentieren, Filtrieren oder Zentrifugieren und die Trocknung der Suspension durch Sprühtrocknen oder Mahltrocknen.

Die Erfindung ist nachstehend näher anhand mehrerer Ausführungsbeispiele erläutert:

1. Ausführungsbeispiel

In einem offenen Rührgefäß werden 8004 g vollentsalztes Wasser und 696 g Polyethylenglycol Typ 3000 (entspricht 12% bezogen auf den Festkörpergehalt) vorgelegt und unter Rühren 5800 g (entspricht 40% bezogen auf den Dispergieransatz) ungemahlenes TiO₂ portionsweise zugegeben. Nach der Vordispersierung dieser Mischung mittels eines Dissolvers erfolgt eine doppelte Perlmahlung mit einer kontinuierlich arbeitenden 1,4 l-Perlmühle bei einem Durchsatz von ca. 8 l/h. Anschließend wird die auf diese Weise hergestellte Suspension mit einem Elektro-Sprühturm getrocknet.

2. Ausführungsbeispiel

In einem offenen Rührgefäß werden 8515 g vollentsalztes Wasser und 585 g Polyethylenglycol Typ 2000, (entspricht 15% bezogen auf den Festkörpergehalt) vorgelegt und unter Rühren 3900 g (entspricht 30% bezogen auf den Dispergieransatz) feinteiliges Bariumsulfat portionsweise zugegeben. Nach Vordispersierung dieser Mischung mittels eines Dissolvers erfolgt eine Perlmahlung mit einer kontinuierlich arbeitenden 1,4 l-Perlmühle bei einem Durchsatz von ca. 8 l/h. Anschließend wird die hergestellte Suspension mit einem Elektro-Sprühturm sprühgetrocknet.

3. Ausführungsbeispiel

In einem Rührbehälter wird eine Mischung aus 37,5 Gew.-% Ethandiol (Spinnfaserqualität) und 62,5% des

nach dem 1. Ausführungsbeispiel hergestellten Präparationsmittels mittels eines der Behältergröße angepassten Dis-solvers schwach dispergiert und anschließend dem Polyester-Herstellprozeß zwischen der Voresterungsstufe bzw. Umesterungsstufe und der Vorpolykondensationsstufe zuge- 5
setzt. Die aus dem Polyester hergestellten Polyesterläden zeigen bei der angewandten geringen Dispergierenergie die gleiche Partikelverteilung im Polymer wie beim Einsatz einer nach dem Stand der Technik aufwendig dispergierten handelsüblichen TiO₂-Probe. Ein diesbezüglicher Vergleich 10
von zwei rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von PET-Fäden ist in der Zeichnung durch Abb. 1 und Abb. 2 dargestellt.

Patentansprüche

15

1. Präparationsmittel für die Weiterverarbeitung in synthetischen Polymeren, bestehend aus feinteiligen, anorganischen Festkörpern, ausgewählt aus Pigmenten und/oder Füllstoffen, die in einem Trägermaterial, aus- 20
gewählt aus wenigstens einer der organischen Substanzen Polyole, Polyglycole, Polyether, Dicarbonsäuren und deren Derivate, AH-Salz, Caprolactam, Paraffine, Phosphorsäureester, Hydroxycarbonsäureester und Cellulose, feinverteilt eingebettet sind. 25
2. Präparationsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Festkörper aus Titandioxid, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Lithopone, Siliciumdioxid, Alumosilicaten, Zinksulfid, Aluminiumoxid, Kaolinen, Talk, Dolomiten und Calciten bestehen. 30
3. Präparationsmittel nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Festkörpern 0,2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% beträgt. 35
4. Präparationsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Festkörper eine mittlere Korngröße d₅₀ von 0,01 bis 10 µm, vorzugsweise 0,1 bis 0,8 µm besitzen. 40
5. Präparationsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Substanz bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 2 Gew.-%, eines Antioxidantiums enthält. 45
6. Präparationsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Substanz aus einem Polyethylenglycol, vorzugsweise mit einer Molmasse von 1000 bis 3000, besteht. 50
7. Präparationsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6 gekennzeichnet durch eine Korngröße von 3 bis 100 µm. 55
8. Verfahren zur Herstellung von Präparationsmitteln für die Weiterverarbeitung in synthetischen Polymeren, bestehend aus feinteiligen anorganischen Festkörpern, ausgewählt aus Pigmenten und/oder Füllstoffen, die in einem Trägermaterial, ausgewählt aus wenigstens einer der organischen Substanzen Polyole, Polyglycole, Polyether, Dicarbonsäuren und deren Derivate, AH-Salz, Caprolactam, Paraffine, Phosphorsäureester, Hydroxycarbonsäureester und Cellulose feinverteilt eingebettet sind, dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige 20 bis 60 Gew.-% Festkörper enthaltende Vormischung mit 0,2 bis 50 Gew.-% (bezogen auf den Festkörper-Gehalt) organischer Substanz dispergiert, die Dispersion auf eine mittlere Korngröße d₅₀ von 0,1 bis 0,8 µm naßgemahlen, der Überkornanteil von > 1 µm abgetrennt und die Dispersion getrocknet wird. 65
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion perlgemahlen wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 und 9, da-

durch gekennzeichnet, daß die Abtrennung des Überkorns durch Sedimentieren, Filtrieren oder Zentrifugieren erfolgt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Suspension sprüh- oder mahlgetrocknet wird.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

Partikelverteilung bei Verwendung der nur
schwach dispergierten erfindungsgemäßen
Pigmentpräparation

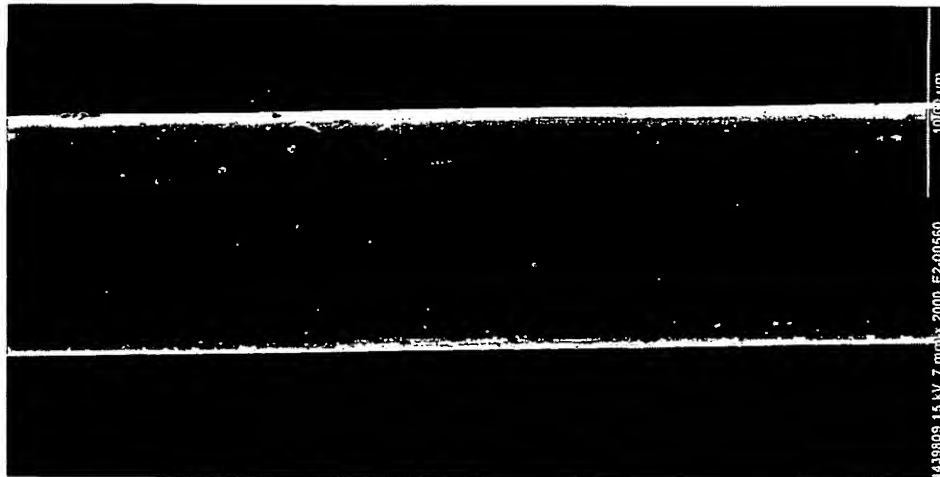


Abb. 2

Partikelverteilung bei Verwendung einer
nach dem Stand der Technik aufwendig
dispergierten Titandioxidprobe

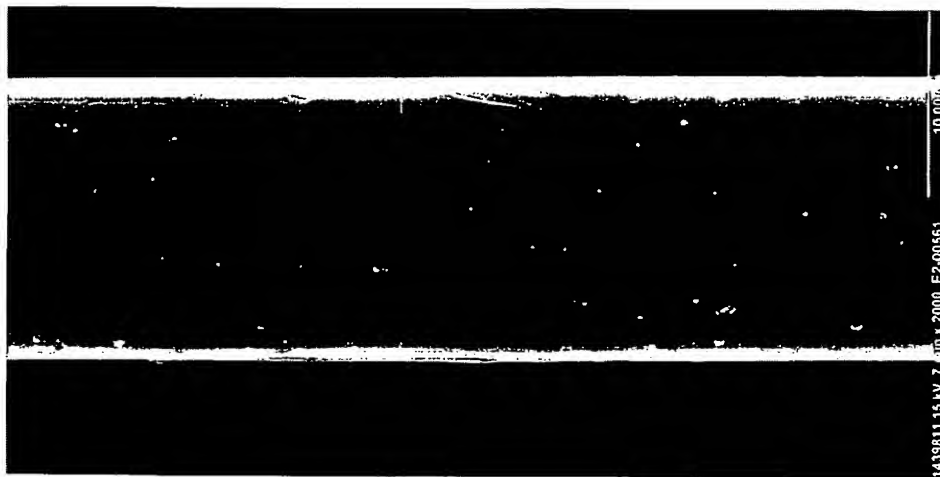


Abb. 1